

Copolimerización Radicálica por Transferencia de Atomo de Monómeros Fotoactivos

A. Hinojosa, L. E. Elizalde*, L. Guillén

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna # 140,
Saltillo Coahuila, México. elizalde@ciqua.mx.

Abstract: El propósito de este trabajo es la obtención de copolímeros al azar de monómeros fotocromáticos y monómeros acrílicos por medio de ATRP, debido a que los polímeros fotocromáticos tienen importantes aplicaciones en el desarrollo de materiales oftálmicos. Se obtuvo con éxito la molécula fotocromática 1-metacriloxietil espiro-naftoxacina, cuya estructura fue corroborada por ^1H , ^{13}C -RMN, FT-IR y MS. En primera instancia se obtuvieron homopolímeros de MMA a 50, 75 y 100 °C, en tolueno, catalizados por Cu (I) y los ligandos PMDETA y HMTETA con 2-bromoisobutirato de etilo como iniciador. De estos experimentos se seleccionó el sistema Cu (I)-HMTETA en tolueno a 75 °C variando la cantidad del compuesto fotoactivo en la mezcla. El material obtenido se caracterizó por ^1H -RMN comprobándose la formación del copolímero. Se calcularon las relaciones de reactividad variando las concentraciones de monómeros y trabajando a bajas conversiones. Fue posible predecir la composición y microestructura del copolímero por medio de las reactividades relativas de los monómeros involucrados, empleando los métodos de Fineman-Ross y Kelen-Tudos se obtuvieron los valores de las relaciones de reactividad. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron por medio de espectroscopia UV, al ser irradiados estos materiales muestran una absorción a 594 nm.

Introducción

Las espirooxazinas son moléculas que contienen dos heterociclos condensados unidos con un carbono con hibridación sp^3 involucrado en una unión espiro. Uno de los heterociclos es una indolina y el otro la 2H-[1,4]-oxazina y se muestra en la figura 1. El fotocromismo de las espirooxazinas incluye una ruptura el carbono espiro de forma heterolítica u homolítica, generando una especie coloreada, esta reacción es reversible al regenerar el enlace sencillo carbono-oxígeno del anillo de la oxazina.

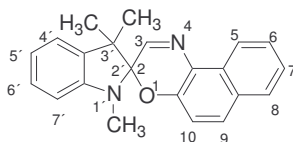


Figura 1. Estructura del compuesto 1',3',3'-trimetilespiro-[2H-1-4]-indolinonaftoxazina.

En los últimos 15 años ha aumentado el interés en este tipo de moléculas debido a sus excelentes propiedades fotocromáticas y su resistencia a la foto degradación o fatiga. Su estabilidad bajo diversas condiciones tales como la radiación continua ha permitido su uso en varias aplicaciones incluyendo lentes oftálmicos. Sin embargo, existen muchas otras aplicaciones en las que se aprovecha la enorme velocidad de formación de color de las espiro-naftoxacinas, como por ejemplo en guías de onda y fotointerruptores, para lo que se requiere que el compuesto fotocromático se encuentre en una solución sólida o en solución, como parte de una microcápsula. Una opción muy interesante es la incorporación de este tipo de compuestos a través de un enlace covalente por medio de un copolímero y para ello una excelente opción es el empleo de la técnica de polimerización radicalica por transferencia de átomo. En el presente trabajo se presenta la preparación de un copolímero al azar entre metilmetacrilato y el monómero fotocromático espiro-naftoxacina y el estudio de la evaluación de las relaciones de reactividad para este sistema.

Parte experimental.

La caracterización de los compuestos relacionados se realizó con el siguiente equipo: NMR (300 MHz), Jeol eclipse, cromatógrafo de líquidos Hewlett Packard serie 1100 empleando THF grado HPLC como fase móvil. Los cálculos de peso molecular se realizaron en base a una curva de calibración realizada a partir de 12 estándares de poliestireno con pesos moleculares de 162 a 6,300,000 g/mol. Los reactivos y solventes empleados fueron adquiridos de Aldrich y purificados por métodos normales de purificación. La preparación del monómero fotoactivo se efectuó acorde a la metodología reportada obteniendo al final de la síntesis un rendimiento global del 75% de un producto amarillo identificado por diversos métodos espectroscópicos. *Descripción general para la homopolimerización de Metilmetacrilato* En un matraz de dos bocas provisto de agitador magnético, entrada de argón y previamente evacuado por medio del sistema argón-vacío, se añadieron 0.094 g (0.0006552 moles, 1 eq) de bromuro de cobre y 0.15097 g (0.0006552 moles, 1 eq) de 1,1,4,7,10,10-Hexametiltriethylentetramina (HMTETA), posteriormente se agregaron 6.5606 g (0.06552 moles, 100 eq) de metilmetacrilato y por último se agregó 0.1278 g (0.0006552 moles, 1 eq.) de iniciador de etil-2-bromoisobutirato, se empleó tolueno como solvente. Una alícuota de la mezcla se colocó en 5 tubos de ignición previamente evacuados por medio del sistema argón-vacío registrándose el peso exacto. Luego, se desgasificaron en un baño de nitrógeno líquido, empleando un vacío de 0.01mm Hg. Una vez desgasificados los tubos fueron sellados con la ayuda de un soplete y colocados en un baño de aceite con temperatura controlada de 75°C. Una vez terminado el tiempo de reacción de cada tubo se agregó hidroquinona al contenido para detener la polimerización. La solución de cada tubo se disolvió en 8 mL de tetrahidrofurano y posteriormente se precipitó sobre 50 mL de hexano. Por último el producto sólido obtenido se filtró y secó durante 12 horas en una estufa de 20 mm Hg de vacío. Al terminar este tiempo se registró el peso del polímero seco calculándose el % de conversión. De esta manera se obtuvieron datos de conversión con respecto a tiempo.

Resultados y Discusión

La molécula de interés se logró obtener mediante una serie de pasos que inicia con la preparación de la sal de bromo de la 1-hidroxietil-2, 3, 3-trimetilindolenina, a través de una reacción tipo SN2 entre el 2-bromo etanol y la 2, 3, 3-trimetil indolenina a 140°C por espacio de 12 horas. La ruta de síntesis continúa con la esterificación por medio de la reacción heterogénea del producto obtenido con el cloruro de metacrilato en acetona como solvente. Una vez obtenido el producto de esterificación de este intermediario, en forma de su sal de bromo, se procedió a la preparación del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft(2,1b)(1,4)oxazina, el cual se lleva a cabo colocando el nitroso naftol en tolueno seguido de la adición de sal de bromo de la 1-metacriloxietil-2, 3, 3-trimetilindolenina después se añadió tolueno como disolvente y trietilamina, el esquema de la reacción se muestra en la figura 2. El producto de reacción se recuperó después de la evaporación del solvente y la purificación por medio de cromatografía en columna.

El compuesto 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina se identificó por medio de resonancia magnética nuclear. Con el fin de asignar correctamente los hidrógenos aromáticos se obtuvo su espectro de hidrógeno por medio de espectroscopia correlacional (COSY). En este espectro fue posible asignar los sistemas de señales para los hidrógenos aromáticos. Una vez conocidos los acoplamientos que se

presentan en la molécula se asignaron los valores correctos de las constantes de acoplamiento al realizar experimentos de doble irradiación. Los resultados mas relevantes respecto a la caracterización es la presencia del hidrógeno en la posición 10 de la naftoxacina que aparece como doblete en 8.75 ppm con una constante de acoplamiento de 8.75Hz, los hidrógenos vinílicos del grupo acrílico aparecen como dobletes de constante de acoplamiento de 1.5Hz en 6.25 y 5.76 ppm.

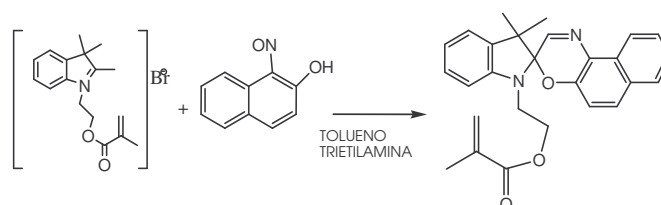
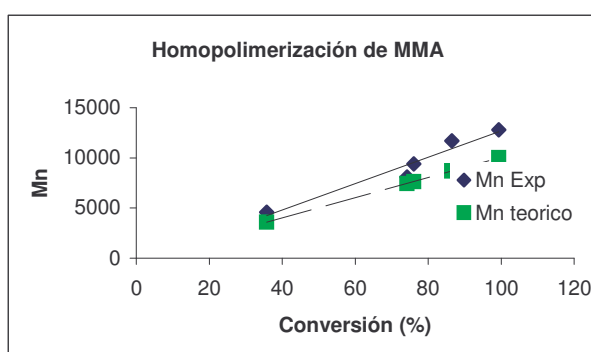


Figura 2. Preparación de la 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina

Una vez obtenido el monómero fotocromático se decidió encontrar las mejores condiciones para la homopolimerización de MMA, con la finalidad de poder localizar las condiciones en las que se puede obtener una polimerización controlada, se evaluaron los complejos de N,N,N',N',N''-Pentametildietilentriamina (PMDETA) y 1,1,4,7,10,10-Hexametil trietilen tetramina (HMTETA) con bromuro de cobre (I), se empleó 2-metil-bromopropionato de etilo como iniciador y tolueno como disolvente en un rango de temperaturas de 50 a 90°C. Se realizó un estudio cinético de polimerización empleando las mejores condiciones encontradas. Se logró obtener un polímero en un 86% de conversión con un índice de



polidispersidad de 1.314 y un peso molecular (Mn) de 11,691 gr/mol. Las mejores condiciones de polimerización involucra el empleo de HMTETA como ligante, bromuro de cobre (I), 2-metil-bromopropionato de etilo como iniciador, tolueno como solvente y MMA a 75°C en una relación molar 1:1:1:100. La cinética de reacción empleando estas condiciones, sigue un modelo de primer orden con una

constante aparente de polimerización de $2.1717 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ que puede ser asignado a un proceso viviente de polimerización. Un dato adicional es el comportamiento lineal en el gráfico de peso molecular experimental con respecto a la conversión, lo que demuestra que este comportamiento muestra un control sobre el proceso de homopolimerización de MMA a 75°C. Sin embargo existe una ligera diferencia con respecto al peso molecular teórico.

Una vez obtenidas las condiciones de polimerización se realizó la copolimerización con el monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina con el metilmetacrilato empleando las mismas condiciones, es decir utilizando HMTETA, bromuro de cobre (I), 2-metil-2-bromopropionato de etilo, y MMA, se tiene una concentración de 10% en peso del monómero fotocromático con respecto al MMA, la relación molar iniciador:monómeros es de 1:100, de acuerdo a la siguiente reacción:

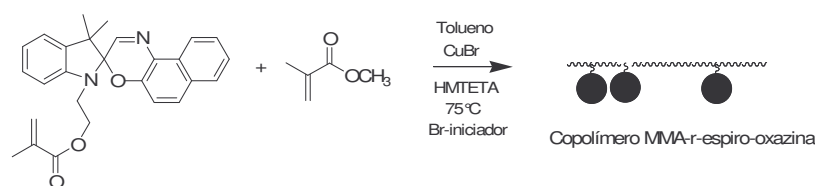
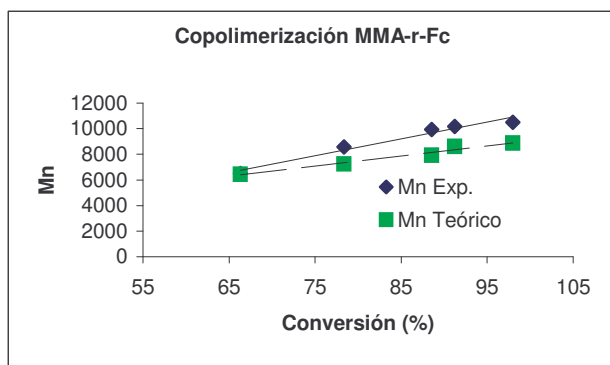


Figura 3 Reacción de copolimerización de 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina-r-MMA.

Después de que se cumplió el tiempo de reacción, la muestra se disolvió en THF, seguido de una precipitación en hexano, el polímero fue recuperado por filtración, secado y pesado. Con estos datos se calculó la conversión y posteriormente se analizó una solución de 1 mg/mL del copolímero en THF por medio de cromatografía en permeación en gel. La caracterización del copolímero se realizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno en donde se identificó al hidrógeno 9 de la molécula de la espirooxacina, en esta misma región se observan señales complejas en el intervalo de 7.90 a 6.80 ppm que corresponden al conjunto de señales aromáticas restantes del comonómero fotocromático. En 4.38 ppm se observa una señal compleja correspondiente a la molécula 2-metil-propionato de etilo que se encuentra unida a la cadena del copolímero, la señal en 4.10 ppm corresponde a los hidrógenos metilénicos del grupo metacriloxietilo vecinos a oxígeno, corroborando la presencia de esta molécula en el copolímero obtenido. También se corroboró la presencia del copolímero por medio de las curvas de elusión de cromatografía en permeación en gel utilizando un arreglo dual de detectores: el detector universal de índice de refracción y el detector de ultravioleta, el resultado muestra que la respuesta obtenida en ambos detectores para la separación del copolímero es similar con ambos detectores, esto



presupone que la composición del copolímero es homogénea. Con esta evidencia podemos mencionar que la reacción de copolimerización para la preparación de PMMA-r-Fc(SO) fue exitosa, obteniendo un copolímero con una composición del 8.37% del monómero fotocromático un peso molecular de 10,500 gr/mol y un índice de polidispersidad de 1.489. Una vez obtenido el copolímero se decidió calcular las relaciones de reactividad ya que existen muchas razones por las cuales se necesitan las relaciones de reactividad. Primero para predecir la composición del copolímero y la microestructura para cualquier mezcla inicial, segundo para clasificar las reactividades relativas de varios monómeros hacia los macrorradicales libres y la última pero no la menor para entender los elementos relacionados con la velocidad de copolimerización, peso molecular y la distribución del peso molecular. De acuerdo con las condiciones experimentales descritas anteriormente, se llevaron a cabo las diferentes copolimerizaciones con diferentes concentraciones de MMA y de monómero fotocromático en el intervalo de concentraciones de 90 a 40 % en peso de metilmetacrilato. Para la serie de copolimerizaciones se calculó cantidad exacta experimental agregada de cada monómero en la alimentación (M1 y M2). Al término de cada una de las reacciones los productos se purificaron y se calculó el porcentaje de conversión con el objetivo de

validar el procedimiento. De cada polímero resultante se obtuvo su espectro de Resonancia Magnética Nuclear ^1H y de esta manera se calculó la relación de monómeros en los polímeros resultantes (m_1 y m_2). En el espectro de resonancia magnética nuclear, se consideró para el cálculo la integración del hidrógeno 10 del anillo del naftaleno que tiene un desplazamiento en 8.69 ppm y que integra para un hidrógeno y corresponde a parte de la molécula fotocromática, y los tres protones del metilo del metacrilato de metilo que tienen desplazamiento en 3.50ppm. Se calculó la fracción molar para cada composición de copolímero empleando esta metodología. Una vez que se contaba con los datos de la relación de cada monómero tanto en la alimentación de la reacción como en los polímeros resultantes, se calcularon los valores de $F = M_1/M_2$ y $f = m_1/m_2$, estos valores se utilizaron para obtener los factores que se utilizaron en el método de Fineman-Ross (F-R) y Kelen-Tudos (K-T). Se calcularon los valores de r_1 y r_2 para cada uno de los métodos mismos que se muestran en la tabla siguiente:

	Fineman-Ross	Kelen-Tudos (K-T)
r_1	1.1671	1.1627
r_2	0.523	$r_2 = 0.5224$

Como se puede observar ambos valores de r_1 y r_2 son muy parecidos para los dos métodos evaluados. El valor de r_1 indica la reactividad para el monómero MMA y el valor r_2 indica la reactividad para el monómero Fc. De esta manera podemos observar que el MMA es más reactivo, lo que quiere decir que aparentemente los radicales en crecimiento con terminaciones de Fc o de MMA tendrán una tendencia ligeramente alta de añadirse al monómero MMA. Es decir el monómero que reacciona primero es el MMA por lo que será el primero en consumirse. Estos valores también indican que la polimerización se lleva a cabo al azar.

Conclusiones.

Se concluye que la reacción de copolimerización del monómero fotocromático 1-(2-metacriloxietil)-3,3-dimetil espiro(Indolina-2,3 (3H)naft (2,1b)(1,4) oxazina con el metilmetacrilato fue exitosa, la estructura química del monómero fotocromático permanece sin cambio, debido a que la concentración de radicales durante el proceso de propagación en baja. Se encontró que la reactividad del monómero MMA es ligeramente más alta que para el monómero fotocromático. El copolímero obtenido es activo frente a la radiación ultravioleta y puede ser empleado en un dispositivo óptico que requiera una velocidad de formación de color muy alta.